

Crecimiento por MBE de nanoestructuras semiconductoras III-V para tecnologías de información cuánticas

Proyecto fin de Máster Física Aplicada

Laia Ginés Bartolomé

Trabajo dirigido por:

Prof. Luisa González Sotos y el Dr. David Fuster Signes

Tutor: Germán González Díaz



A lo largo de las últimas décadas se han realizado grandes esfuerzos para conseguir la miniaturización de los dispositivos electrónicos. Esto ha conducido al estudio y fabricación, mediante distintos métodos de crecimiento, de nanoestructuras semiconductoras en las que el efecto del confinamiento cuántico ofrece prometedoras propiedades para estos dispositivos. Debido a la emergencia del campo de la computación cuántica y la criptografía cuántica, se han descubierto posibles aplicaciones para estas nanoestructuras, en particular para los puntos cuánticos, como fuente de fotones individuales (*Single Photon Emitter*). La inclusión de puntos cuánticos en microcavidades ópticas, en particular microcavidades basadas en cristales fotónicos, permite la emisión más eficaz y direccional de los fotones individuales, además de la oportunidad de estudiar nuevos fenómenos cuánticos relacionados con la interacción entre luz y materia. Un requisito imprescindible en estos experimentos es asegurar un acoplamiento efectivo entre los modos de la cavidad y la emisión de un punto cuántico individual.

Por todo esto se requiere de una técnica de crecimiento que permita controlar de forma muy precisa la posición de los puntos cuánticos y su tamaño (longitud de onda de emisión) al mismo tiempo que éstos presenten una buena calidad óptica.

Este trabajo se centrará en el crecimiento por epitaxia de haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*) de puntos cuánticos de InAs en GaAs (001) a partir de la técnica de epitaxia de gotas (*Droplet Epitaxy*), que permite el control de todos estos parámetros. La principal aportación de este trabajo es la reducción en dos órdenes de magnitud de la densidad de puntos presentes en la muestra, lo que facilita la inclusión de un solo punto cuántico en una cavidad fotónica.

Este trabajo está dividido en cuatro capítulos. El primer capítulo está dedicado a la descripción de las nanoestructuras semiconductoras y a la descripción de la técnica de crecimiento de epitaxia de gotas (DE).

El segundo capítulo presenta las técnicas experimentales utilizadas. Describe primero el proceso de crecimiento de las muestras en un sistema MBE y posteriormente se describen las técnicas utilizadas para caracterizar las muestras.

En el tercer capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos y finalmente el trabajo concluye con un cuarto y breve capítulo en el que se exponen las conclusiones más importantes extraídas de los resultados.

La investigación realizada en este trabajo se ha llevado a cabo en el IMM-Instituto de Microelectrónica de Madrid (perteneciente al Centro Nacional de Microelectrónica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

Índice de contenidos

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUCCIÓN | 4 |
| 1.1 | Heteroestructuras semiconductoras | 4 |
| 1.1.1 | Modos de crecimiento | 5 |
| 1.1.2 | Nanoestructuras semiconductoras | 6 |
| 1.2 | Emisores de fotones individuales | 7 |
| 1.3 | Técnica de epitaxia de gotas (DE) | 8 |
| 1.4 | Propiedades ópticas de puntos cuánticos de InAs formados en nanoagujeros de la superficie de GaAs(001)..... | 10 |
| 2 | TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 12 |
| 2.1 | Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) | 12 |
| 2.1.1 | Equipos de crecimiento MBE del IMM | 13 |
| 2.1.2 | Difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED) | 15 |
| 2.2 | Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) | 16 |
| 2.3 | Fotoluminiscencia (PL) | 17 |
| 2.4 | Fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL) | 18 |
| 2.5 | Recocido térmico rápido (RTA) | 19 |
| 3 | CRECIMIENTO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE InAs EN GaAs (001) MEDIANTE LA TÉCNICA DE EPITAXIA DE GOTAS (DE)..... | 20 |
| 3.1 | Control de la densidad de nanoagujeros en GaAs (001) | 22 |
| 3.2 | Formación de nanoestructuras de InAs/GaAs | 25 |
| 3.3 | Propiedades ópticas de puntos cuánticos de InAs en nanoagujeros de GaAs | 28 |
| 3.4 | Procesos de Rapid Thermal Annealing (RTA) de los puntos cuánticos de InAs. | 31 |
| 4 | Conclusiones | 35 |
| 5 | Bibliografía..... | 36 |

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las propiedades de heteroestructuras semiconductoras III-V. Se centra principalmente en el proceso de crecimiento de puntos cuánticos de InAs/GaAs mediante la técnica de epitaxia de gotas, del inglés *Droplet Epitaxy*. Esta técnica permite una precisa localización de los puntos cuánticos junto con una alta calidad óptica de los mismos.

1.1 Heteroestructuras semiconductoras

La mayoría de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que existen actualmente están basados en heteroestructuras semiconductoras. Una heteroestructura es una disposición de capas alternadas de distintos materiales semiconductores siguiendo un orden preestablecido. El crecimiento de heteroestructuras con capas delgadas epitaxiales de diferentes materiales fue propuesta por primera vez por Esaki y Tsu en 1969 (1). A partir de entonces han sido muy numerosas las aplicaciones, ya que las heteroestructuras presentan muchas ventajas, como el control de las zonas de confinamiento de los portadores de carga y también la posibilidad de fabricación de estructuras que emitan o absorban luz en las longitudes de onda deseadas.

A la hora de crecer una heteroestructura es muy importante controlar el parámetro de red de los distintos materiales que se quieren utilizar, porque de esto dependerán muchas propiedades del dispositivo. En la figura 1 se muestra una gráfica con la energía de la banda prohibida (gap) de distintos semiconductores y su parámetro de red. Las líneas que unen distintos materiales semiconductores III-V y II-VI indican los materiales ternarios. Desde el punto de vista del parámetro de red se pueden distinguir dos tipos de heteroestructuras, dependiendo de si éste es igual para los distintos semiconductores utilizados o no. El crecimiento de materiales con el mismo parámetro de red fue inicialmente el más usado debido a la ausencia de tensión entre las capas de la estructura. Sin embargo, el crecimiento epitaxial tiene que realizarse sobre sustratos de alta calidad estructural y óptica disponibles en el mercado (Si, GaAs, InP, GaP, GaSb, ZnSe...), lo que restringe los parámetros de red accesibles para construir una heteroestructura sin tensiones. Debido a esta limitación y a la demanda de dispositivos a ciertas longitudes de onda, se empezó a utilizar heteroestructuras con distinto parámetro de red.

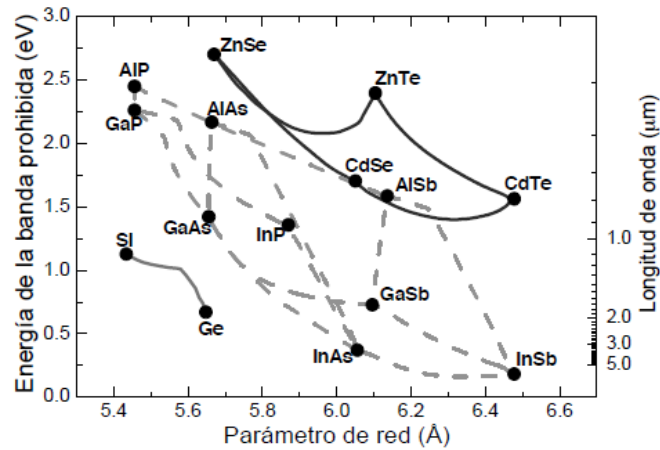


Fig. 1. Energía de la banda prohibida (gap) y parámetro de red de algunos semiconductores y sus aleaciones.

1.1.1 Modos de crecimiento

En el caso de crecimiento epitaxial de heteroestructuras, se han determinado tres modos de crecimiento epitaxial, cuya clasificación data de un trabajo de Bauer (2). El crecimiento capa a capa, o Frank-Van der Merwe (FvdM), en el que el crecimiento es bidimensional, nucleando una capa sobre la anterior y formando una superficie plana; el crecimiento Volmer-Weber (VW), en el que sucede lo contrario, es decir, no tiene lugar un crecimiento bidimensional sino que se forman islas tridimensionales, y el crecimiento Stranski-Krastanov (SK) que es una situación intermedia a las dos anteriores. En la figura 2 se presenta un esquema de los distintos modos de crecimiento.

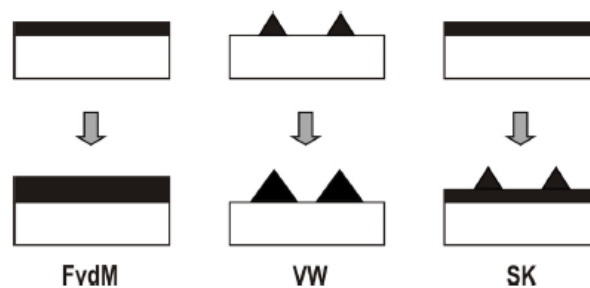


Fig. 2. Esquema de los tres modos de crecimiento: Frank-Van der Merwe (FvdM), Volmer-Weber (VW) y Stranski-Krastanov (SK)

Bauer fue el primero que sistematizó estos modos de crecimiento epitaxial en términos de energías de la superficie. Si la suma de la energía superficial de la capa depositada y de la intercara es menor que la energía superficial del sustrato, el crecimiento será del tipo FvdM.

De lo contrario el crecimiento se producirá mediante la formación de islas tridimensionales o del tipo VW. El modo de crecimiento Stranski-Krastanov es un caso especial del tipo de crecimiento FvdM, que tiene lugar cuando el material de la capa que crece epitaxialmente tiene un parámetro de red diferente al del sustrato. Inicialmente la capa crece de forma plana, con un parámetro de red igual al del sustrato, pero con una fuerte deformación en sus enlaces químicos. La energía del sistema aumenta con el espesor depositado en forma de energía elástica, hasta alcanzar un valor crítico. A partir de este espesor crítico, la energía acumulada es tal que aparecen mecanismos de relajación de energía en la capa, bien mediante procesos plásticos produciendo dislocaciones, o de forma elástica aumentando la superficie con la formación de núcleos tridimensionales coherentes con el sustrato (su parámetro de red en el plano de crecimiento es el mismo que el del sustrato). Estos núcleos tridimensionales, formados espontáneamente mediante el mecanismo descrito, tienen dimensiones nanométricas y se denominan nanoestructuras auto-ensambladas y cuando se rodean de un material semiconductor de gap mayor aparecen efectos cuánticos de confinamiento de portadores.

1.1.2 Nanoestructuras semiconductoras

Los efectos cuánticos de una nanoestructura empiezan a ser remarcables cuando el tamaño de al menos una de sus dimensiones se reduce a un espesor del orden de la longitud de onda de De Broglie del electrón. La longitud de onda de De Broglie, λ , depende de la masa efectiva (m^*) de los portadores y de la temperatura T de la siguiente forma:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{(3m^*k_B T)}}$$

Para el caso del electrón en el semiconductor InAs, cuya masa efectiva es $0.023 m_0$ (m_0 masa del electrón libre), los efectos cuánticos podrían observarse para espesores inferiores a 100 nm para una temperatura de 100 K o 50 nm para temperatura ambiente.

El confinamiento cuántico se realiza rodeando la nanoestructura de materiales de gap mayor, de modo que los portadores queden confinados en la nanoestructura. El pozo cuántico fue la primera heteroestructura estudiada con confinamiento cuántico. En los años 80, creció el interés por heteroestructuras con confinamiento cuántico en más de una dimensión, como los hilos cuánticos y los puntos cuánticos. En estos últimos, la solución de la ecuación de

Schrödinger resulta en una discretización de los niveles electrónicos. La densidad de estados exhibe una función del tipo delta de Dirac, y por ello a los puntos cuánticos se les denomina “átomos artificiales”. En la figura 3 se muestra un esquema de la densidad de estados para un material bulk, un pozo cuántico, un hilo cuántico y un punto cuántico.

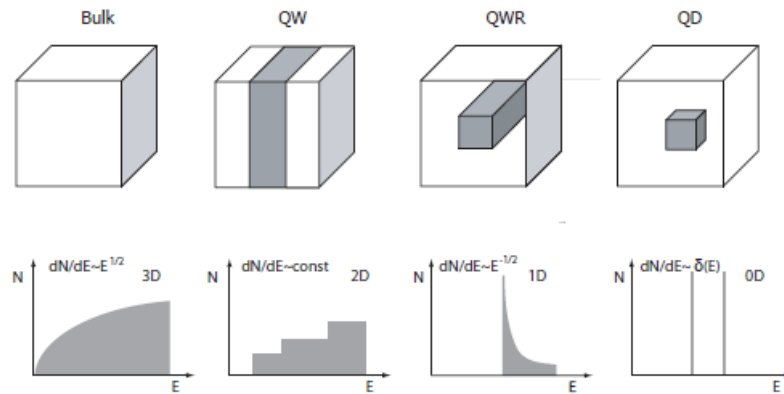


Fig. 3. Densidad de estados para portadores de carga en estructuras con distinta dimensionalidad. Material bulk: 3D, pozo cuántico (QW): 2D, hilo cuántico (QWR): 1D y punto cuántico (QD): 0D.

1.2 Emisores de fotones individuales

En un punto cuántico, las transiciones ópticas entre la banda de valencia y la banda de conducción pueden ocurrir solo a energías discretas (como en el caso de un átomo). Cuando un electrón y un hueco están confinados en un área del espacio, la interacción coulombiana entre ambos hace que el par electrón-hueco se pueda describir como una cuasipartícula llamada excitón. El decaimiento de un excitón, la recombinación de un par electrón-hueco, produce la emisión de un solo fotón. No se producirá la emisión de otro fotón hasta que se vuelva formar otro excitón. De este modo, como en el caso de los átomos, la emisión de fotones se produce de uno en uno. Por ello los QD se pueden considerar emisores de fotones individuales, con la ventaja sobre un átomo de ser más manejables, ya que están constituidos por decenas de miles de átomos.

Los electrones y huecos pueden ser generados en el punto cuántico bien por inyección eléctrica o excitando electrones de la banda de valencia a la banda de conducción mediante luz, fotones. Los portadores fotogenerados, son creados normalmente en el material bulk, y los electrones y huecos generados se relajan después de un tiempo corto, a niveles de energía más baja en las nanoestructuras.

Las técnicas para la fabricación de puntos cuánticos son diversas. Las técnicas de crecimiento mediante procesos de auto-ensamblado proporcionan una gran calidad óptica de los puntos cuánticos pero no permiten controlar simultáneamente la densidad y su tamaño. Sin embargo, para diseñar fuentes de fotones individuales es imprescindible reducir la densidad de puntos cuánticos y controlar su tamaño de manera que se pueda conseguir aislar un único QD con emisión predeterminada (3).

1.3 Técnica de epitaxia de gotas (DE)

La técnica de epitaxia de gotas fue propuesta por primera vez por Koguchi e Ishige y Watanabe y Koguchi (4) como una técnica alternativa al crecimiento de nanoestructuras para sistemas con el mismo parámetro de red. Consiste en depositar, en condiciones de ultra alto vacío, temperatura del sustrato y velocidad de deposición adecuadas, elementos del grupo III, en este caso Ga, sobre una superficie de GaAs o AlGaAs en ausencia de elementos del grupo V. Este proceso produce la formación de gotas metálicas de dimensiones nanométricas. Después, estas gotas son expuestas a un flujo de elemento V, convirtiéndose las gotas de Ga en nanocristales de GaAs. Además de puntos cuánticos, cambiando las condiciones de crecimiento se pueden obtener otras nanoestructuras, como por ejemplo anillos cuánticos (5).

Depositando Ga a temperaturas de sustrato elevadas (500°C), la formación de gotitas metálicas da lugar a la formación de nanoagujeros en superficies de GaAs (001), los cuales actúan como centros de nucleación preferente para la formación de nanopartículas de otro material, por ejemplo InAs. Esto permite obtener después puntos cuánticos *site-controlled* o moléculas, con bajas densidades y excelentes propiedades ópticas (6).

La formación de nanoagujeros tiene lugar mediante un proceso llamado *nanodrilling*. Se produce como consecuencia de la deposición de una gota metálica sobre un sustrato metálico o semiconductor (7). Las gotas de Ga formadas sobre el sustrato de GaAs disuelven el sustrato mediante la difusión de arsénico hacia la gota metálica. Este proceso depende de la temperatura del sustrato. La posterior exposición de las gotas de Ga a atmósfera de arsénico conduce a la formación de nano-cristales de GaAs a partir de las gotas de Ga metálicas. Si la deposición de las gotas metálicas y su cristalización se realiza a temperaturas del sustrato (T_s) $\cong 500$ °C, el proceso de disolución y su posterior cristalización deja la superficie con una

distribución de nanoagujeros donde previamente estaban las gotas de Ga. El tamaño de los nanoagujeros depende de T_s y del tiempo que duran estos procesos (8), (9), (10).

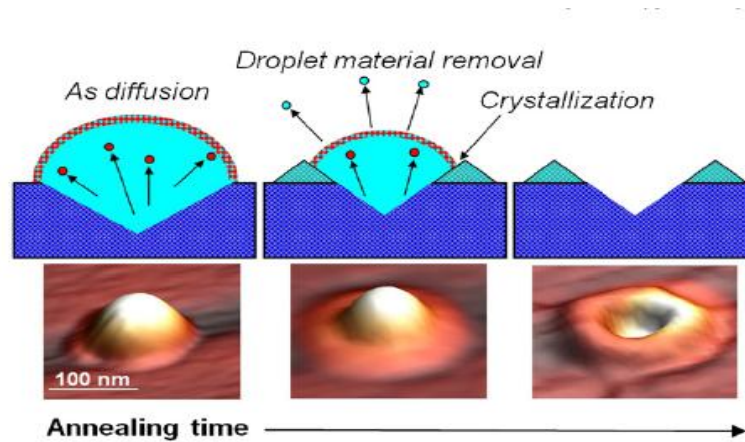


Fig. 4. Esquema del proceso de *nanodrilling* de la gota de Ga tomado de la referencia (11)

Sin embargo, en cuanto se suministra flujo de As, la cristalización se vuelve el proceso predominante debido a que es un proceso más rápido que el *nanodrilling* y se detiene la formación de los nanoagujeros. En la figura 4 se esquematiza el proceso. Como se verá en los resultados experimentales que se presentan en el capítulo 3, este proceso estará marcado por las condiciones de crecimiento, como la elección de una temperatura del sustrato, la velocidad a la que llegan los átomos de Ga a la superficie, el tiempo durante el cual actúa el proceso de *nanodrilling* y la presión de arsénico utilizada durante la cristalización de las gotas metálicas.

Como se dijo anteriormente, una vez que se fabrican los nanoagujeros, se pueden obtener puntos cuánticos depositando In en presencia de arsénico, ya que se forma InAs preferentemente en los nanoagujeros de la superficie. La cantidad de In depositada determinará el tamaño de las nanoestructuras de InAs, independientemente de su densidad, que está exclusivamente controlada por la densidad de nanoagujeros (o la densidad de gotas de Ga de las que proceden). (12) Por lo tanto, el método de la epitaxia de gotas se vislumbra como un método muy prometedor, ya que permite la formación de nanoestructuras con buenas propiedades ópticas, y sobre todo permite controlar la densidad de éstas para intentar aislar la emisión de un solo punto, principal objetivo de este trabajo.

1.4 Propiedades ópticas de puntos cuánticos de InAs formados en nanoagujeros de la superficie de GaAs(001)

La baja densidad de puntos cuánticos en las muestras crecidas permite medir no sólo las propiedades de emisión de los puntos cuánticos, sino también las propiedades de emisión de un punto cuántico individual. Aunque en este trabajo no se realizaron medidas de este tipo, se muestra a continuación medidas de micro-fotoluminiscencia, μ -PL, de una muestra crecida en condiciones muy similares a las anteriores realizada en un trabajo anterior (13). Para las medidas de la emisión de un punto cuántico individual se utilizó un microscopio confocal de fibra óptica con un tamaño del spot de difracción de $1\mu\text{m}$ y con el sistema a una temperatura de 4K. A continuación se muestran los espectros de μ -PL obtenidos.

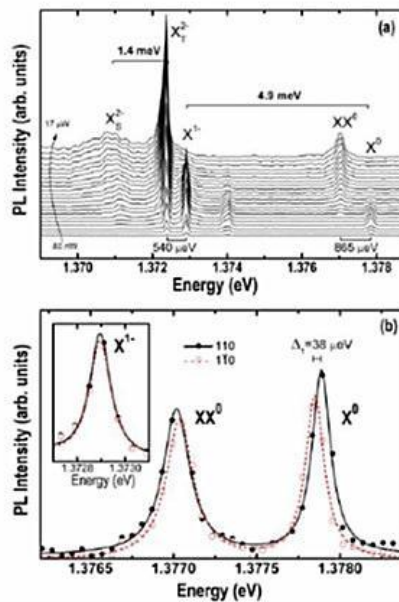


Fig. 5 Espectro de μ -PL de un punto cuántico individual

En la figura 5 (a) se muestra el espectro de micro-fotoluminiscencia de un punto cuántico individual, medido a diferentes intensidades de excitación. Los picos de emisión corresponden a distintas especies excitónicas presentes en el QD. Esto se puede confirmar midiendo el espectro de polarización para cada línea, como muestra la figura 5 (b). Los picos para X^0 y XX^0 presentan cambios opuestos sobre un giro de 90° de la polarización lineal alineado a lo largo de la dirección [1-10] del cristal (curvas negra y roja punteada). Como se puede observar en la gráfica, aparece un desdoblamiento de $38\mu\text{eV}$ debido a interacciones anisotrópicas entre electrones y huecos de los QDs. El bajo valor de este desdoblamiento hace

de los puntos cuánticos nanoestructuras interesantes para aplicaciones basadas en la generación de pares de fotones entrelazados.

A este desdoblamiento en energías de los estados de espín del excitón, que suele ser del orden de μeV , se le conoce como desdoblamiento del factor de estructura fina (del inglés *fine structure splitting*, FSS), cuyo esquema se muestra en la figura 6. Para conseguir pares de fotones entrelazados es necesario reducir la FSS a cero.

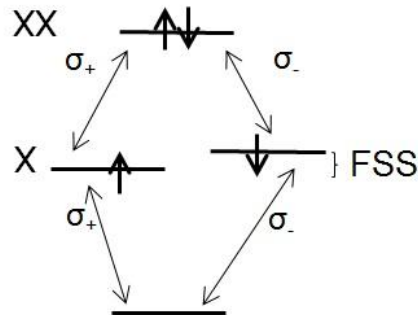


Fig. 6 Esquema del decaimiento radiativo del biexcitón y el desdoblamiento en distintas energías (FSS) de los estados de espín del excitón.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A lo largo de este capítulo se van a describir las distintas técnicas experimentales utilizadas para el crecimiento y caracterización de las muestras.

2.1 Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)

La epitaxia de haces moleculares (MBE) es una técnica de crecimiento epitaxial que tiene lugar en condiciones de ultra-alto vacío (presiones alrededor de 10^{-10} Torr). Esta técnica consiste en la interacción de un haz de moléculas que ha sido producido en células de sublimación/efusión denominadas células Knudsen, con un sustrato cristalino. La temperatura del sustrato tiene que ser tal que permita la incorporación de los átomos o moléculas con la misma periodicidad que los átomos del sustrato (crecimiento epitaxial), después de sufrir distintos procesos de difusión. Los haces moleculares son controlados por la temperatura de las células y se pueden interrumpir mediante pantallas actuadoras permitiendo un control preciso de la cantidad de material depositado a nivel de la monocapa atómica.

Esta técnica se desarrolló a partir de 1960 por Alfred Cho y J.R Arthur en los laboratorios Bell para el crecimiento de GaAs, extendiéndola después al crecimiento de otros semiconductores III-V, II-VI (14), (15).

El crecimiento de semiconductores III-V (semiconductores utilizados en este trabajo) se basa en el “método de las tres temperaturas” de Gunther, en el cuál los elementos del grupo III y del grupo V tienen distintas temperaturas lo que permite controlar independientemente su presión de vapor, y cuenta con el hecho que los elementos del grupo V (en este caso el As) tienen mayor presión de vapor en el sólido elemental que en el compuesto (GaAs). Si llamamos a la temperatura del elemento III, T_{III} , a la del sustrato T_S y a la temperatura del elemento V, T_V (las temperaturas se refieren a la T^a de las células de evaporación de los elementos), $T_V < T_S < T_{III}$. De esta forma los elementos del grupo III, se condensan en la superficie y su coeficiente de incorporación es 1, por lo que la velocidad de crecimiento está controlada por el flujo de átomos de este grupo. Por otra parte, la temperatura del sustrato tiene que ser lo suficientemente alta para que los elementos del grupo V que lleguen a la superficie y no hayan reaccionado con los elementos del grupo III, puedan re-evaporarse manteniendo las condiciones de estequiometría.

El proceso de crecimiento epitaxial está regido por los procesos cinéticos que experimentan los átomos o moléculas cuando llegan a la superficie. El coeficiente de incorporación de los átomos del elemento III es cercano a la unidad, mientras que en el caso de los elementos del grupo V es más complicado, dependiendo del recubrimiento del elemento del grupo III. Según diversos trabajos de Joyce y Dixon (16), (17) las moléculas de As_4 (elemento V) son absorbidas inicialmente en un estado precursor con baja energía de migración. En presencia de dos pares de átomos de Ga, las dos moléculas de As_4 se disocian en cuatro moléculas de As_2 . Dos moléculas de As_2 reaccionan con los átomos de Ga, mientras que las dos restantes reaccionan entre si formando una molécula de As_4 , que se desorbe de la superficie. Por lo tanto, de esto se deduce que el coeficiente de incorporación de As_4 es ≤ 0.5 (siendo el coeficiente dependiente de la T^a y de la orientación cristalina de la superficie, GaAs (001) en este trabajo).

2.1.1 Equipos de crecimiento MBE del IMM

Las muestras han sido realizadas en los equipos MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid. El proceso de crecimiento tiene lugar dentro de una cámara de ultra-alto vacío (del inglés *Ultra-High Vacuum*), enfriada por criopaneles situados en su interior por los que circula un flujo de nitrógeno líquido lo que permite mantener el ultra-alto vacío durante el crecimiento con las células de evaporación a temperaturas elevadas (en torno a 1000 °C) y evitar la incorporación de impurezas en la muestra. La figura 7 muestra un esquema de los equipos MBE, que están conectados por válvulas de vacío. Además de las cámaras de ultra-alto vacío, donde tiene lugar el crecimiento, estos sistemas poseen una cámara de introducción de muestras o esclusa, y una precámara. Las esclusas van conectadas a través de una válvula a una bomba turbo-molecular y una rotatoria de aceite y son utilizadas para la introducción de los porta-substratos y su previo calentamiento para eliminar el agua adsorbida. Los porta-substratos se colocan en línea en un carro que va montado sobre railes metálicos presentes en las esclusas. La precámara, que está conectada a una bomba de ionización con placas de titanio, es utilizada para coger el porta-substrato que se va a utilizar en el crecimiento mediante una barra de transferencia. Después de retirar el carro con los portamuestras se introduce la barra de transferencia con la muestra en el interior de la cámara de crecimiento, quedando la posición de la muestra en el lugar hacia el que apuntan todas las

células. La cámara de crecimiento, además de los criopaneles comentados anteriormente, cuenta con otras dos bombas de ionización y una bomba de sublimación de titanio.

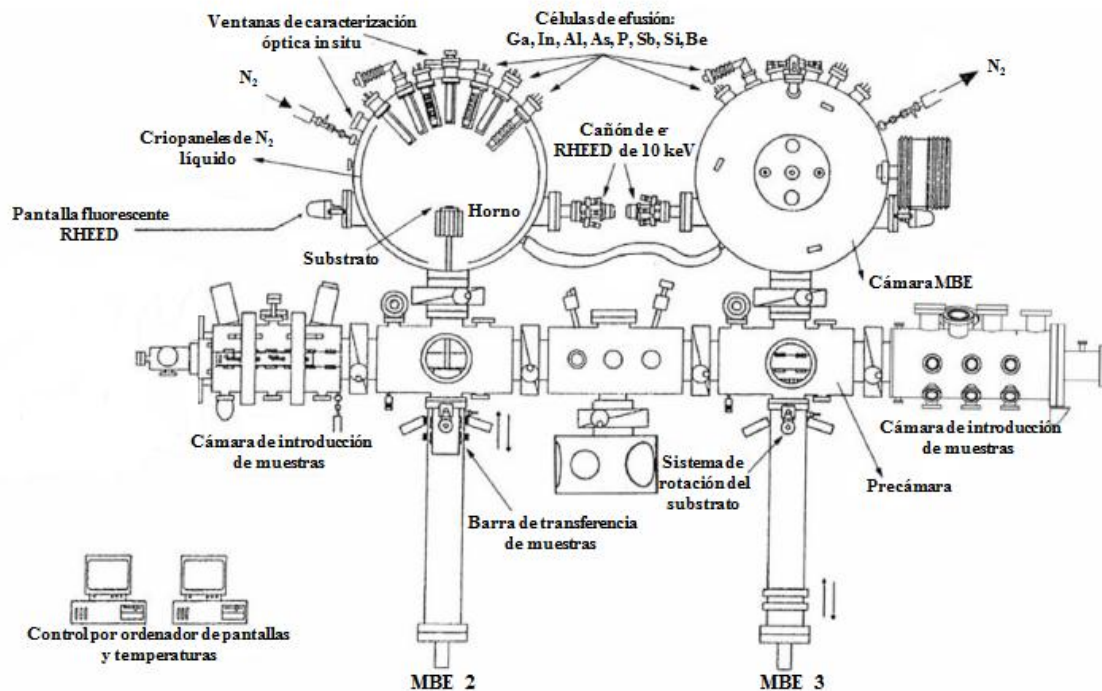


Fig. 7 Representación esquemática de los equipos MBE del IMM. Imagen tomada de la referencia 18.

Las células se encuentran situadas en la parte posterior de los sistemas. La apertura y cierre de las células que contienen los elementos del grupo III, en nuestro caso galio e indio, y los materiales dopantes: berilio y silicio, está controlada por una pantalla accionada por un actuador electro-neumático controlado por el ordenador que se retira/coloca justo en la boca de la célula.

Las células de fósforo y arsénico pueden cerrarse herméticamente mediante válvulas especialmente diseñadas. Estas células cuentan con un filamento de tantalio en la boca, alcanzándose temperaturas del orden de 1000 °C, que permiten disociar las moléculas de As_4 y P_4 . Las pantallas y células están refrigeradas por agua que circula por unos serpentines en torno a las mismas. Todo el sistema de calentamiento de células, sustrato, crackers y los actuadores para la apertura y cierre de las células se controla con el ordenador. De esta forma, se tiene un buen control y reproducibilidad de los tiempos de exposición a los flujos moleculares. El flujo proporcionado por las células se expresa en unidades de presión (denominado presión equivalente del haz ó BEP, del inglés *Beam-Equivalent Pressure*) y se

mide mediante un manómetro de ionización, que puede colocarse en la posición de crecimiento de la muestra. (18)

En la parte central, en la cámara donde están colocadas las células, se dispone además de dos cañones de e^- (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED), uno para cada sistema, fundamentales para controlar el crecimiento de la muestra “in situ” y se describen a continuación.

2.1.2 Difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante (RHEED)

La difracción de electrones reflejados de alta energía es una técnica muy utilizada para caracterizar la superficie de materiales cristalinos y es el principal elemento que permite controlar el estado de la muestra durante el crecimiento. Proporciona información sobre la morfología y estequiometría superficial, a través de la observación de las reconstrucciones superficiales de la muestra durante éste. También se utiliza para calibrar la velocidad de crecimiento en función de la temperatura de las células. Proporciona información únicamente de las capas superficiales, no del material bulk.

Un sistema RHEED requiere de una fuente de e^- de 10keV, una pantalla fosforescente y una cámara de video para visualizar el patrón de difracción en un monitor.

La intensidad de las reflexiones del diagrama obtenido tiene un comportamiento oscilatorio durante el crecimiento, y su magnitud es más acusada para el haz reflejado (00) o haz especular. El periodo de las oscilaciones corresponde al tiempo de formación de una monocapa, por lo que es posible calibrar el flujo de átomos, procedentes de una célula a una temperatura dada, en unidades de monocapas por segundo (ML/s) con sólo medir el periodo de las oscilaciones (18).

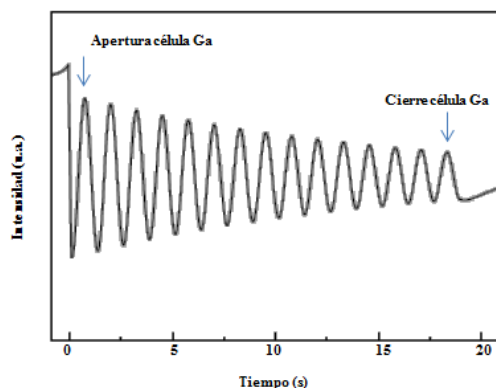


Fig. 8 Oscilaciones del haz especular RHEED durante crecimiento de GaAs/GaAs(001). Cada oscilación corresponde al crecimiento de una monocapa. Imagen tomada de la referencia 18.

2.2 Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) es una técnica que permite estudiar las características de la superficie de muestras de todo tipo (metales, aislantes, semiconductores, materiales rígidos, blandos, biológicos), con alta resolución. Permite construir imágenes topográficas de una superficie a partir de las fuerzas de interacción existentes entre una punta, y la superficie de la muestra. El origen de las fuerzas de interacción dependerá de las características de la superficie y de las condiciones en las que trabajemos (aire, vacío, líquido).

La punta nanométrica se utiliza para rastrear la superficie y se encuentra situada en el extremo de una micropalanca o *cantilever*, cuyo comportamiento mecánico se puede aproximar al de un muelle elástico regido por la ley de Hooke (19):

$$F = -kx$$

Siendo F la fuerza recuperadora del muelle, equivalente a la fuerza de interacción punta-muestra; k es la constante de recuperación del muelle, que equivale a la constante elástica de la micropalanca y x es la deformación del muelle, que equivale a la deflexión vertical que sufre la micropalanca debido a las fuerzas de interacción.

La micropalanca actúa como un sensor de fuerzas que permite medir las fuerzas de interacción punta-muestra indirectamente a través su deflexión, con un sistema de detección óptica. Éste consiste en hacer incidir un láser sobre el extremo de la micropalanca, y el haz láser reflejado incide a su vez en un fotodiodo dividido en cuatro segmentos. La diferencia de intensidad entre los segmentos superiores e inferiores mide la deflexión vertical, proporcional a la fuerza normal, mientras que la diferencia de intensidad entre los segmentos laterales mide la torsión, y es proporcional a la fuerza lateral. En este trabajo, se han realizado únicamente medidas topográficas, por lo que se ha tenido en cuenta únicamente el canal que mide la fuerza normal, es decir, la deflexión vertical.

Para realizar el scanner o barrido por la superficie utilizamos un dispositivo llamado piezoeléctrico, que mediante un voltaje aplicado presenta una deformación y permite controlar con precisión de nanómetros el barrido sobre la muestra.

A medida que la punta del cantiléver se aproxima a la muestra, la punta siente la interacción con ésta y el cantiléver se deflecta. Esta señal se recoge en el fotodiodo, y para que la fuerza de interacción punta-muestra se mantenga constante a lo largo del proceso de barrido interviene un sistema de feedback o retroalimentación.

La gran cantidad de interacciones existentes entre la punta y la muestra permite que haya distintos modos de operación, dependiendo de las fuerzas que predominen. Si predominan las fuerzas de corto alcance, repulsivas, se trabaja en modo estático (o modo contacto, descrito previamente), mientras que si predominan las fuerzas de largo alcance se trabaja en modo dinámico (o modo de tapping o de no contacto). Todas las medidas de este trabajo han sido realizadas en modo dinámico, para evitar cualquier posible deterioro de las muestras.

En el modo dinámico, un pequeño elemento piezoeléctrico montado en el portacantilever, permite excitar el cantiléver hasta su frecuencia de resonancia. Este movimiento puede ser descrito por un oscilador armónico forzado en el que aparecen dos parámetros importantes: la amplitud y la frecuencia. Ambos están relacionados con el gradiente de fuerzas, de forma que cuando la distancia punta-muestra decrece (la punta se acerca a la superficie) estos gradientes provocan una disminución de la amplitud y un desplazamiento del pico de la frecuencia de resonancia natural.

El sistema AFM utilizado en este trabajo es un sistema comercial fabricado por Nanotec (20), tiene un rango de medida horizontal (XY) de unas 100 μm x 100 μm y vertical (Z) de unas 10 μm . La resolución es de 3.7 Å en la dirección horizontal y de 0.3 Å en la dirección vertical.

2.3 Fotoluminiscencia (PL)

Las propiedades ópticas de las muestras fabricadas en este trabajo han sido estudiadas mediante medidas de su fotoluminiscencia. El experimento de PL consiste en medir la emisión de luz de una muestra después de excitarla con luz, generalmente un láser. Cuando la luz de excitación tiene una energía superior a la energía del gap del semiconductor, los electrones en la banda de valencia pueden promocionar a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco fotogenerados se recombinan radiativamente tras la relajación de su energía cinética mediante la emisión de fonones.

La señal de fotoluminiscencia nos da cierta información de la estructura de la energía de los estados electrónicos. La información obtenida procede de una profundidad de aproximadamente la longitud de absorción de la luz de excitación, región en la cual se producen los pares electrón-hueco.

En las medidas realizadas en este trabajo, se usa un láser de excitación $\lambda_{\text{exc}}=532$ nm. Este haz de excitación se modula con un modulador óptico o chopper a una cierta frecuencia, que se introduce como referencia en el amplificador síncrono o *lock-in*, lo que permite recuperar la señal de la muestra en presencia de ruidos de fondo. El haz se focaliza en la superficie de la muestra con una lente hasta un tamaño de spot de ~ 200 μm . La muestra se coloca en un criostato con un circuito cerrado de He. La temperatura de la muestra puede variarse entre 20 K y 300K. La luz emitida por la muestra se recoge con un sistema de dos lentes que la focalizan a la entrada de un monocromador. Para la detección se ha utilizado un detector de Ge, que muestra una gran sensibilidad entre 800 nm y 1700 nm (1.55 eV-0.73 eV). El detector genera un voltaje de salida para cada longitud de onda detectada, proporcional a la intensidad registrada. Esta señal se introduce finalmente en el amplificador lock-in permitiendo la obtención del espectro de la muestra (18).

2.4 Fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL)

La medida de los tiempos de vida se ha llevado a cabo utilizando un sistema de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (del inglés *time resolved photoluminescence*) basado en correlación temporal de fotones.

En nuestro caso, la excitación se realiza mediante un láser de 405 nm que produce un tren de pulsos a una frecuencia de repetición pre-seleccionada que depende de la ventana temporal de la medida (40 MHz para ventanas de 25 ns).

La fotoluminiscencia generada por el láser es dispersada por un monocromador de 0.3m de longitud focal y detectada con un fotomultiplicador (PMT) de InP/InGaAs que convierte los fotones individuales en señales eléctricas. Las curvas de decaimiento temporal son el resultado de correlacionar dichas señales con los pulsos del laser mediante una tarjeta electrónica de correlación temporal ultrarrápida de 1024 canales (25 ns/1024 ch = 0.0244 ps/ch).

La respuesta temporal del sistema depende principalmente de la respuesta temporal del PMT ($TTS < 0.4$ ns) y en menor medida de la anchura de pulso del láser ($FWHM < 70$ ps) y la resolución de la electrónica de correlación ($FWHM < 8$ ps). A fin de obtener los tiempos de vida, las curvas de decaimiento experimentales se ajustan con un modelo multiexponencial convolucionado con una curva de respuesta del sistema o IRF.

Dado que nuestro PMT no es capaz de detectar la luz del laser de excitación utilizado, dicha curva se obtiene midiendo el decaimiento temporal de un laser pulsado de 950 nm con anchura de pulso similar.

2.5 Recocido térmico rápido (RTA)

El proceso de recocido térmico rápido (RTA de las siglas en inglés de *rapid thermal annealing*) consiste en someter a la muestra a un incremento alto de la temperatura (500-1000 °C) en un intervalo de tiempo muy corto (unos pocos segundos). El sistema utilizado para la realización de este trabajo (MILA-5000) utiliza la luz de una lámpara de infrarrojos focalizada con un espejo parabólico en el porta-muestras donde se coloca la muestra para el calentamiento. La lámpara está sellada en cuarzo para no generar ningún gas que pudiera contaminar las muestras. El entorno del horno está fabricado en aluminio y refrigerado por agua. El porta-muestras es de cuarzo, transparente a las longitudes de onda de la lámpara de infrarrojos y así calentar las muestras lo más rápido posible. Este porta está sujeto por un extremo a una brida de aluminio refrigerada por agua y cuenta con una resistencia de platino para registrar la temperatura. El sistema además cuenta con una entrada y salida de gas para poder realizar los experimentos en una atmósfera inerte para impedir la oxidación o contaminación de las muestras, en nuestro caso hemos utilizado nitrógeno seco. La fuente de la lámpara está controlada por una electrónica de control PID con la que se programan las temperaturas y tiempos de calentamiento utilizando como entrada la lectura de la resistencia de platino.

3 CRECIMIENTO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE InAs EN GaAs (001) MEDIANTE LA TÉCNICA DE EPITAXIA DE GOTAS (DE).

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante el crecimiento por la técnica de epitaxia de gotas (DE), introducida en el Capítulo I. Se describe el proceso de crecimiento de nanoestructuras de InAs en sustratos GaAs (001) grabados con nanoagujeros y se estudian sus propiedades ópticas. El objetivo perseguido es fundamentalmente el control de la densidad de puntos cuánticos y el diseño de su energía de emisión a través del control de su tamaño. Controlando la densidad podemos garantizar que existe un solo punto cuántico dentro de una cavidad óptica. Controlando su tamaño, definimos su energía de emisión óptica y con ello un acoplamiento eficiente entre el punto cuántico y un modo de la cavidad óptica donde éste se integra.

Como se ha comentado previamente, la técnica de epitaxia de gotas es muy versátil, ya que permite controlar separadamente el tamaño y la densidad de los puntos cuánticos. La aproximación que hemos seguido consiste en fabricar superficies con nanoagujeros que se comporten como sitios de nucleación preferente para los QD de InAs (13). Dichos nanoagujeros se forman mediante un proceso de disolución de nanogotas de Ga con el sustrato de GaAs sobre el que se forman. Posteriormente, una vez formados los nanoagujeros, se deposita InAs que crece preferentemente en dichos nanoagujeros. El tamaño de estos núcleos de InAs depende de la cantidad de In depositada. Una vez recubiertos por una capa barrera de GaAs (band gap mayor), los núcleos de InAs formados en los nanoagujeros se comportan como puntos cuánticos. De este modo podemos solventar los problemas de la formación de QD InAs auto ensamblados: podemos controlar su densidad (mediante el control de la densidad de los nanoagujeros) y podemos controlar su energía de emisión (mediante la cantidad de In depositada).

El proceso utilizado permite asimismo conocer la posición del QD una vez enterrado por la capa barrera. Esto es así porque la morfología de la capa barrera presenta “mounds” en densidad igual a la de los nanoagujeros y sirven de marcas para saber dónde están los QD de InAs enterrados. De este modo podemos estudiar las propiedades ópticas de un determinado QD localizado debajo de uno de estos “mounds” (21).

El estudio que se ha llevado a cabo en este trabajo se ha centrado en el control de la densidad de las gotas de Ga, como paso inicial para el control de la densidad de nanoagujeros que determinarán la densidad de los puntos cuánticos de InAs.

Estudios anteriores mostraban la dependencia de la densidad de gotas de Ga con la temperatura del sustrato, y con el flujo de Ga (22), estableciendo la densidad en el rango de $10^8 - 10^{11}$ gotas/cm².

Nosotros hemos estudiado la dependencia de la densidad de gotas con la velocidad de llegada de los átomos de Ga a la superficie. Como resultado, se han logrado densidades del orden de 10^6 gotas por cm², dos órdenes de magnitud por debajo de los valores publicados en la literatura. Teniendo en cuenta que el tamaño de una microcavidad de cristal fotónico bidimensional es del orden de $1\mu\text{m}^2$, este resultado garantiza que en una microcavidad habrá un solo punto cuántico. En este capítulo se describirá el proceso de formación de estos nanoagujeros, y la formación de puntos de InAs. También se estudiarán las propiedades ópticas de éstos.

Para la realización de este trabajo se han diseñado y crecido tres tipos de muestras con el objetivo de estudiar:

- Densidad y características de los nanoagujeros formados mediante AFM
- Verificar que las nanoestructuras de InAs se han formado dentro de los nanoagujeros y conocer su forma y tamaño utilizando AFM
- Estudiar sus propiedades ópticas mediante fotoluminiscencia.

Asimismo, y con el objetivo de influir sobre las propiedades ópticas, se han realizado procesos de *rapid thermal annealing* sobre nanoestructuras aisladas mediante la fabricación de estructuras mesa definidas mediante procesos de litografía y ataque químico.

Detalles experimentales comunes a todas las muestras estudiadas

Todas las muestras fueron crecidas por MBE sobre sustratos semi-aislantes de GaAs (001). Una vez introducidos los sustratos de GaAs en el MBE, el primer paso consiste en la desorción térmica del óxido de la muestra, que se produce a una temperatura de $T_s \cong 600$ °C. Posteriormente se crece una capa de 150 nm de GaAs (capa *buffer*) para aplanar la superficie de la misma a $T_s = 580$ °C, una presión equivalente de haz (*beam equivalent pressure*) BEP (As_4) = 3.3×10^{-6} Torr y a una velocidad de crecimiento de GaAs de $r_g = 0.5$ monocapas por

segundo (ML/s). Una vez que se obtiene una superficie de GaAs óptima, la T_s se baja a 500 °C y se deposita una cantidad de Ga equivalente a formar 4 ML de GaAs formando gotas de Ga sobre la superficie (la célula de As permanece cerrada). La velocidad de llegada de Ga a la superficie se ha variado entre 0.25 y 0.01 ML/s. Posteriormente se procede a la cristalización de la gota de Ga en GaAs, exponiendo la muestra durante 6 minutos a una presión BEP (As_4) = 5×10^{-7} Torr.

Para el crecimiento de nanoestructuras de InAs, una vez depositadas las gotas de Galio (4 ML) sobre la superficie de GaAs, se depositan 1.3 ML de InAs con una velocidad de ~ 0.01 ML/s a una temperatura del sustrato $T_s = 510^\circ\text{C}$. En este caso la célula de In permanece abierta 130 segundos durante los 6 minutos que dura la cristalización de las gotas de Ga, BEP (As_4) de 5×10^{-7} Torr.

La capa de GaAs que cubre los QD de InAs tiene un espesor de 70 nm y se crece a r_g Ga = 0.5 ML/s y BEP (As_4) = 5×10^{-7} Torr.

3.1 Control de la densidad de nanoagujeros en GaAs (001)

Nuestro objetivo es el estudio de la dependencia de la densidad de agujeros con la velocidad de llegada de los átomos de Ga a la superficie.

Con este objetivo se han depositado 4 monocapas de Ga a distintas velocidades previamente calibradas midiendo las oscilaciones RHEED durante el crecimiento de GaAs sobre GaAs (001). Las velocidades de crecimiento en monocapas por segundo (ML/s) elegidas fueron 0.25 ML/s, 0.1 ML/s, 0.04 ML/s y 0.01 ML/s.

A las temperaturas de sustrato utilizadas ($T_s = 500^\circ\text{C}$) tiene lugar el proceso de *nanodrilling* debido a un proceso de disolución de las gotas de Ga con el sustrato. Los átomos de arsénico reaccionan con los átomos de galio de la gota y se va formando GaAs cristalino. A medida que se va proporcionando más arsénico, la cristalización de la gota de Ga mediante la formación de GaAs se vuelve el proceso predominante y se limita el proceso de disolución de arsénico procedente del sustrato en la gota de Ga.

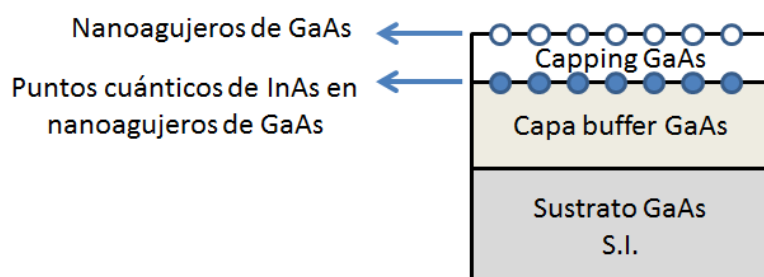


Fig. 9 Esquema de la estructura 1.

En la figura 9 se representa un esquema de las estructuras crecidas, que se distinguen por la diferente velocidad de deposición de Ga.

Como se puede observar, este tipo de estructuras presentan nanoagujeros en la superficie para poder ser estudiados mediante AFM. La estructura contiene además en su interior una capa de nanoagujeros sobre los que se han crecido puntos cuánticos (QDs) depositando InAs, que finalmente fueron cubiertos con una capa de GaAs de 70 nm para poder medir también las propiedades ópticas. Este proceso se detallará en el siguiente apartado. En la siguiente figura se muestran las imágenes de AFM medidas.

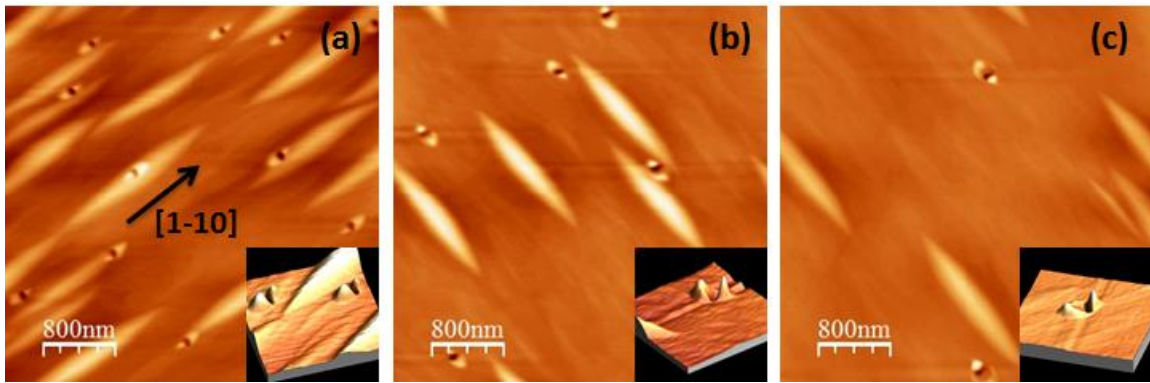


Fig. 10 Imágenes de AFM de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ de los nanoagujeros formados sobre GaAs (001) (a) Velocidad de deposición de Ga 0.25 ML/s, (b) 0.1 ML/s y (c) 0.04 ML/s. Insets: imagen AFM detalle en 3D de los nanoagujeros, $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

La figura representa imágenes de AFM de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ de la superficie de GaAs con nanoagujeros y a simple vista se puede observar un cambio en la densidad de éstos, siendo de $\rho = 1.06 \times 10^8$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga} = 0.25 \text{ ML/s}$, $\rho = 3.28 \times 10^7$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga} = 0.1 \text{ ML/s}$, $\rho = 1.4 \times 10^7$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga} = 0.04 \text{ ML/s}$ y $\rho = 6 \times 10^6$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga} = 0.01 \text{ ML/s}$. Los insets son representaciones de nanoagujeros en 3D. Las densidades han sido calculadas en imágenes tomadas con un mayor tamaño de barrido ($8 \times 8\ \mu\text{m}^2$), para tener una mejor estadística. Como se observa en la imagen, alrededor de los nanoagujeros aparecen unos lóbulos orientados a lo largo de la dirección $[-110]$. Aparentemente, durante la cristalización con As a partir del material de la gota se forma GaAs preferentemente en la dirección $[-110]$. Esto es debido a que los átomos de Ga tienen una mayor movilidad en la dirección $[-110]$ en las condiciones experimentales ($T_s = 500^\circ\text{C}$ y $\text{BEP}(\text{As}_4) = 5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$), donde la superficie

exhibe una reconstrucción superficial 2×4 (23). Además de los nanoagujeros en la imagen aparecen los “mounds” que indican la situación de los puntos de InAs/GaAs (21).

El tamaño y profundidad de los nanoagujeros depende en gran parte de la velocidad a la que depositan las gotas de galio. En las cuatro muestras crecidas, se depositaron el mismo número de monocapas de Ga (4 ML), y como la velocidad de crecimiento fue distinta, el tiempo mediante el cual el proceso de *nanodrilling* tuvo lugar fue también distinto. En la gráfica de la figura 11 se representa un perfil del nanoagujero para las distintas velocidades de deposición de Ga, 0.25 ML/s, 0.1 ML/s, 0.04 ML/s y 0.01 ML/s. Se observa que cuando el Ga para formar las gotas se deposita a una velocidad equivalente de 0.01 ML/s, el nanoagujero es más profundo ($d \cong 20$ nm) que cuando la velocidad de deposición es de 0.25 ML/s ($d \cong 3$ nm). La profundidad de los nanoagujeros se mide con respecto a la superficie plana. También se observa un diámetro de nanoagujero diferente para las distintas condiciones de crecimiento. Este resultado indica que el proceso de *nanodrilling* depende del tiempo utilizado para depositar las 4 ML de Ga (400 s para $r_g\text{Ga} = 0.01$ ML/s, 40 s para $r_g\text{Ga} = 0.1$ ML/s).

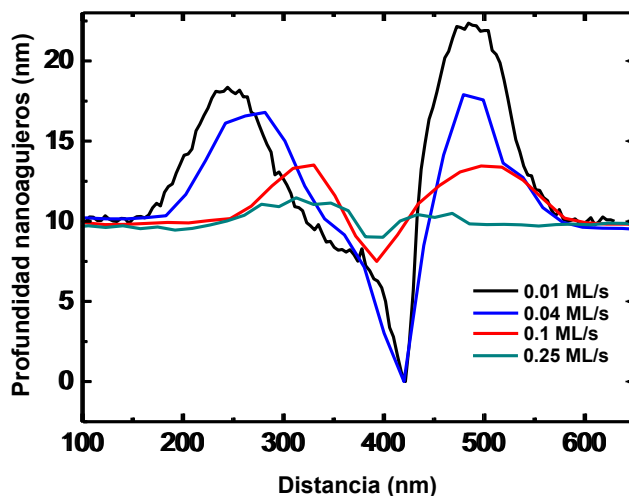


Fig. 11 Perfiles de AFM mostrando la profundidad de los nanoagujeros para velocidades de deposición de Ga de 0.25 ML/s, 0.1 ML/s, 0.04 ML/s y 0.01 ML/s.

Aunque en la figura 10 no se observa debido a la baja densidad de nanoagujeros, tenemos una distribución bimodal de anchuras. Esta distribución bimodal ha sido observada al hacer estadística de las dimensiones de los nanoagujeros en imágenes de $16 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$, y posteriormente corroborada mediante los resultados de PL, como se comentará más adelante. Esta distribución bimodal también fue observada en trabajos publicados anteriormente (12).

En la siguiente tabla se muestran las densidades de los nanoagujeros para las distintas velocidades de deposición del Ga y el valor medio de la profundidad de éstos.

| rg Ga (ML/s) | ρ (puntos/cm²) | d_{media} (nm) |
|---------------------|--|---|
| 0.25 | 1.06×10^8 | 3.0 ± 0.5 |
| 0.1 | 3.28×10^7 | 5.3 ± 0.8 |
| 0.04 | 1.4×10^7 | 15.9 ± 1.8 |
| 0.01 | 6.0×10^6 | $\cong 20$ |

Tabla 1 Densidad de nanoagujeros para las distintas velocidades de deposición de Ga y profundidad media.

Nuestros resultados muestran también que los lóbulos de GaAs que se forman en la dirección [-110] son mayores en el caso de la deposición de Ga a 0.01 ML/s, indicando que el material procedente del agujero se acumula en dichos lóbulos.

Las dimensiones típicas de los mounds formados varían entre 1.6 μm y 1.9 μm de longitud para todas las muestras, mientras que la anchura y altura de estos mounds son distintas para cada muestra, dependiendo por tanto de la velocidad de deposición de Ga y aparecen en la siguiente tabla:

| rg Ga (ML/s) | Longitud (μm) | Anchura (nm) | Altura (nm) |
|---------------------|--|---------------------|--------------------|
| 0.25 | 1.6-1.9 | 330-350 | 5-6 |
| 0.1 | 1.6-1.9 | 500-530 | 7-8 |
| 0.04 | 1.6-1.9 | 450-550 | 10-11 |

Tabla 2 Dimensiones de los mounds para las tres muestras

Estos resultados están en consonancia con lo mostrado en la gráfica 11.

En experimentos anteriores se ha demostrado que estos mounds tienen su origen en las nanoestructuras enterradas.

3.2 Formación de nanoestructuras de InAs/GaAs

El proceso de *nanodrilling* proporciona, mediante la formación de nanoagujeros, un sitio preferente de nucleación para puntos cuánticos de InAs. En este apartado se describe el

proceso de fabricación de estos puntos cuánticos dentro de los nanoagujeros previamente formados.

Mientras que el control de la densidad de puntos cuánticos se establece mediante las condiciones experimentales para la formación de los nanoagujeros, las condiciones de crecimiento del InAs tienen repercusión en el tamaño y la forma de las nanoestructuras. Por lo tanto, es muy importante elegir adecuadamente la presión del As y la tasa o velocidad de deposición del In, así como la temperatura del sustrato.

Se ha demostrado que bajas presiones de As ($\text{BEP As}_4 \sim 10^{-7}$ torr) y bajas velocidades de crecimiento de In ($\sim 0.01 \text{ ML/s}$) favorecen la difusión de indio por la superficie, y por lo tanto tomaremos estas condiciones de crecimiento. La cantidad de InAs depositado también es un parámetro fundamental para que se formen nanoestructuras solamente en los nanoagujeros. En efecto, si se deposita 1.7 ML de InAs, espesor crítico para la formación de puntos cuánticos autoensamblados en un sustrato plano, no solo se observan puntos cuánticos en el interior de los nanoagujeros sino también rodeando al nanoagujero e incluso en otros puntos de la superficie (24).

Seguiremos el proceso que ha aportado los mejores resultados de emisión óptica en este tipo de nanoestructuras (24). Una vez depositadas las gotas de galio (4 ML) sobre la superficie de GaAs, se depositan 1.3 ML de InAs con una velocidad de $r_g \text{ In} \sim 0.01 \text{ ML/s}$ a una temperatura $T_s = 510^\circ\text{C}$. La célula de In se abre durante los 6 minutos que dura la cristalización de las gotas de Ga, a una BEP (As_4) de $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$.

Las muestras crecidas para estudiar la formación de QD de InAs sobre los nanoagujeros están representadas en la figura 12, y consisten básicamente en nanoestructuras de InAs crecidas sobre una superficie de GaAs (001) con nanoagujeros, para ser estudiados mediante AFM.

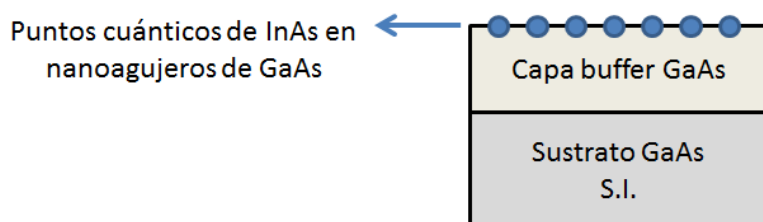


Fig. 12 Esquema de la estructura consistente en el crecimiento de nanoestructuras de InAs sobre nanoagujeros en la superficie.

En la figura 13 se muestran las imágenes de AFM de cuatro muestras en las que se ha variado la velocidad de deposición del Ga para la formación de los agujeros, es decir, variando la densidad como hemos visto en el apartado anterior.

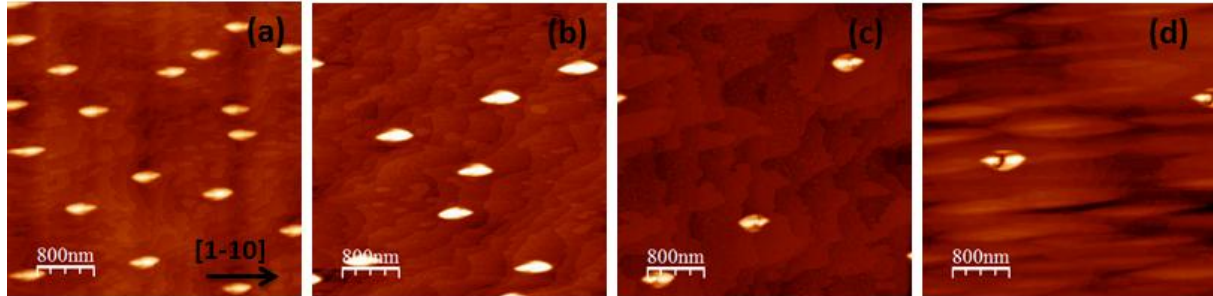


Fig. 13 Imágenes de AFM de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ de los puntos cuánticos de InAs/GaAs, depositando 1.3 ML de InAs. La velocidad de deposición de las gotas de Ga para la formación de los nanoagujeros ha sido de (a) 0.25 ML/s, (b) 0.1 ML/s, (c) 0.04 ML/s y (d) 0.01 ML/s.

Las imágenes corresponden a un área de muestra de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$. La superficie ya no presenta nanoagujeros (Ver figura 10), sino que observamos nanoestructuras cuya densidad depende de la velocidad de deposición de Ga para formar las gotas. Las densidades de estas nanoestructuras son de $\rho = 1 \times 10^8$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga}=0.25\text{ML/s}$, $\rho=5.1 \times 10^7$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga}=0.1\text{ML/s}$, $\rho=1.5 \times 10^7$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga}=0.04\text{ML/s}$ y $\rho=4.6 \times 10^6$ puntos/ cm^2 para $r_g \text{ Ga}=0.01\text{ML/s}$ y están en consonancia con las densidades de las muestras con nanoagujeros (los resultados aparecen en la tabla 3). Esto indica que las nanoestructuras de InAs se han formado únicamente sobre los nanoagujeros que presentaba la superficie.

| rg Ga (ML/s) | ρ nanoagujeros (puntos/cm^2) | ρ puntos InAs (puntos/cm^2) |
|---------------------|---|--|
| 0.25 | 1.06×10^8 | 1×10^8 |
| 0.1 | 3.28×10^7 | 5.1×10^7 |
| 0.04 | 1.4×10^7 | 1.5×10^7 |
| 0.01 | 6.0×10^6 | 4.6×10^6 |

Tabla 3 Densidad de los nanoagujeros y de los puntos de InAs en las distintas muestras.

Como se ha comentado anteriormente y como se puede observar en la figura 13, los puntos de InAs han sido nucleados en los nanoagujeros previamente formados, y no se observan dichas nanoestructuras en el resto de la superficie.

En las imágenes de la figura 13 (a) y 13 (d) podemos observar ciertas diferencias. Mientras que en la imagen 13 (a) la cantidad de InAs depositada ha cubierto el nanoagujero y se solapa con los lóbulos, en la imagen 13 (d) el InAs no lo llena completamente. Esto es debido a que los nanoagujeros formados previamente tienen distinta profundidad, como se observaba en la gráfica de la figura 11. En la figura 13 (a) el tamaño del nanoagujero es de 3 nm, mientras que en la figura 13 (d) es aproximadamente 20 nm, y por lo tanto las 1,3 ML de InAs no son suficientes para cubrirlo.

A continuación se muestran unas imágenes de AFM en las que se observan primero el nanoagujero, después un nanoagujero en el que se ha depositado InAs y se observa perfectamente el QD entre los lóbulos del nanoagujero, y por último el nanoagujero con InAs solapando con los lóbulos. En la imagen 14(a) se muestra el nanoagujero antes de la deposición de InAs. En las imágenes 14(b) y 14(c) se muestran las nanoestructuras formadas tras la deposición de 1.3 ML de InAs sobre agujeros de 4.5 nm y 3 nm de profundidad respectivamente. La figura 14 (b) se ha tomado de un trabajo anterior (13).

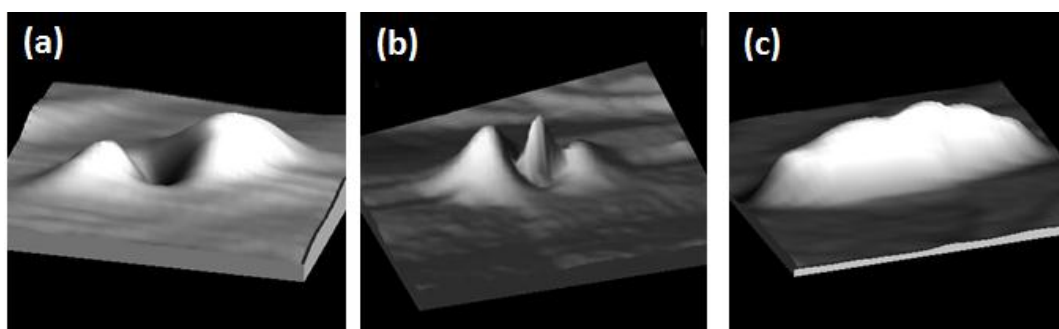


Fig. 14 Imágenes AFM en 3D de $0,6 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$ de distintas nanoestructuras sobre sustrato de GaAs (001). (a) nanoagujero antes de la deposición de InAs. Nanoestructuras formadas tras el crecimiento de 1.3 ML de InAs sobre nanoagujeros de profundidad: (b) 4.5 nm y (c) 3 nm. Se observa que las nanoestructuras de InAs solapan con los lóbulos de GaAs para nanoagujeros poco profundos.

3.3 Propiedades ópticas de puntos cuánticos de InAs en nanoagujeros de GaAs

La figura 15 representa un esquema de las muestras crecidas para estudiar las propiedades ópticas de los puntos cuánticos de InAs sobre nanoagujeros formados mediante *droplet epitaxy*. Estas muestras son iguales a las de la figura 9, salvo que ahora en los

nanoagujeros de la superficie se han depositado 1.3 ML de InAs en las mismas condiciones de crecimiento descritas anteriormente.

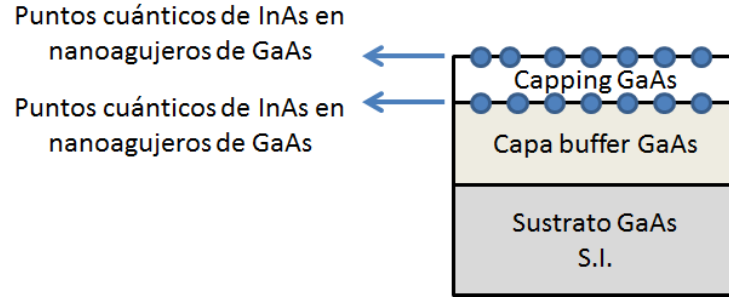


Fig. 15 Esquema de la estructura 3.

A continuación se muestran los resultados de las propiedades ópticas de los puntos de InAs/GaAs de estas muestras. En este primer apartado se estudian las propiedades de emisión del conjunto de QD mediante PLy en el apartado 3.4 se estudian la emisión mediante macro y microPL después de someter a las muestras a un proceso térmico (RTA).

Las medidas de fotoluminiscencia fueron realizadas según lo descrito en el apartado 2.3 de la parte de técnicas experimentales. En la Figura 16 se muestra el espectro de emisión PL para cada una de las muestras, obtenido a 20 K y con una potencia de excitación de 10 mW.

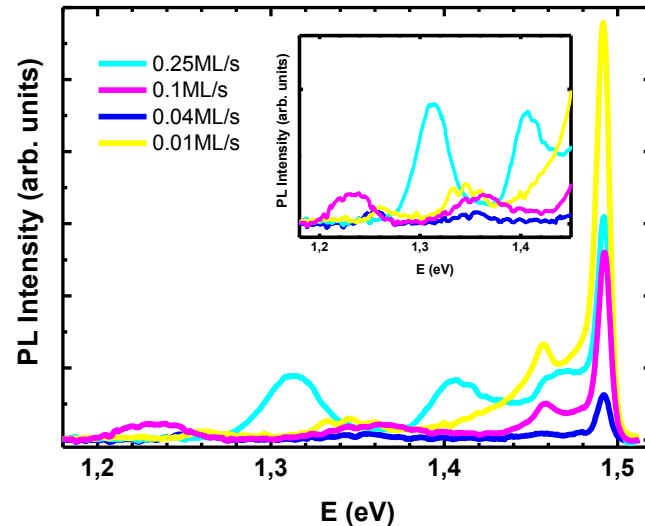


Fig. 16 Espectro de emisión de las muestras crecidas a distintas velocidades de deposición de las gotas de Galio. El inset es un zoom para la observación de los picos de emisión situados entre 1,2 y 1,4 eV.

Se puede observar distintos picos de emisión para energías comprendidas entre 1.2 eV y 1.49 eV. El pico de emisión con más intensidad se sitúa en torno a 1.49 eV, es común a todas las muestras y se asocia a la emisión de la *wetting layer* (WL). Para energías más bajas, en 1.46 eV, aparece otro pico común en todas las muestras, que también podría ser debido a la emisión de dicha capa. La *wetting layer* o capa de mojado es una capa bidimensional de InAs que crece sobre GaAs antes de que se formen los puntos cuánticos. Puede ser de espesor entre 0.5 y 3 ML y en nuestro particular proceso de crecimiento coexiste con las nanoestructuras formadas sobre los nanoagujeros. Cuando se cubre con GaAs esta capa de InAs 2D se convierte en un pozo cuántico y emite luz a energías correspondientes a su espesor. Además de estos dos picos de emisión asociados a la WL (1.49 eV y 1.46 eV), aparecen otros de menor intensidad y de menor energía, que corresponden a la emisión de los puntos de InAs. Como se puede observar en la gráfica 16, estos QDs no emiten únicamente en una energía determinada, sino que tienen asociados dos picos de emisión, separados aproximadamente 0.1 eV. La presencia de dos picos de emisión para los QDs pone de manifiesto la existencia de una distribución bimodal de los mismos, como ya se vio al estudiar los perfiles de los nanoagujeros. En la siguiente tabla se resumen los picos de emisión obtenidos para todas las muestras:

| rg Ga (ML/s) | PL WL ₁ (eV) | PL WL ₂ (eV) | PL QD _A (eV) | PL QD _B (eV) |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0.25 | 1.492 | 1.457 | 1.312 | 1.405 |
| 0.1 | 1.492 | 1.457 | 1.232 | 1.362 |
| 0.04 | 1.492 | 1.457 | 1.254 | 1.356 |
| 0.01 | 1.492 | 1.457 | 1.259 | 1.345 |

Tabla 4. Energías del pico de emisión correspondiente a la WL y los QDs para las distintas muestras.

Como se puede observar, los picos de emisión para la muestra en la que las gotas de galio han sido depositadas a 0.25ML/s se sitúan en 1.31 eV y en 1.4 eV, mientras que para las otras tres muestras aparecen aproximadamente en torno a 1.23 eV y 1.36 eV. Por lo tanto, se observan dos comportamientos distintos, uno para la muestra en la que las gotas de Ga metálicas fueron depositadas a $r_g \text{ Ga}=0.25\text{ML/s}$ y otro comportamiento para el resto de velocidades de deposición de las gotas, 0.1 ML/s, 0.04 ML/s y 0.01 ML/s. La existencia de estos dos comportamientos distintos puede ser debida a diferencias en composición de los puntos de InAs. Para velocidades más bajas de deposición de Ga, es decir, para las muestras

en las que el Ga se ha depositado a 0.1, 0.04 y 0.01 ML/s, la gota de Ga forma primero el agujero y el InAs llega a éste un tiempo después, mientras que en la muestra en la que el Ga se deposita a 0.25 ML/s el InAs llega al agujero mientras todavía se está formando éste. De esta forma, los puntos cuánticos de esta última muestra pueden tener más contenido en Ga (puntos de GaInAs). Estas diferencias de composición se traducen en cambios en la energía del gap. La energía del gap será mayor para los puntos de GaInAs, que para los puntos de InAs o con menor contenido en Ga, y por lo tanto, la emisión de los puntos de GaInAs de los agujeros formados a una velocidad de deposición de gotas de 0.25 ML/s, estará situada a energías más altas.

En estas muestras, la intensidad del pico de emisión de la *wetting layer* es mayor que la intensidad del pico de emisión de los puntos cuánticos y se puede explicar debido a la baja densidad de QDs que tenemos en las muestras.

3.4 Procesos de Rapid Thermal Annealing (RTA) de los puntos cuánticos de InAs

Con el objetivo de intentar mejorar la intensidad de emisión de PL (I_{PL}) de los puntos cuánticos de las muestras, se aplicaron varios procesos sucesivos de RTA a una muestra crecida en condiciones similares a las muestras anteriores. La muestra se creció utilizando los mismos valores de presión de As y temperatura del sustrato, cambiando únicamente la velocidad de deposición de las gotas de Ga para formar los nanoagujeros. La velocidad de deposición de gotas en la muestra fue de 0.5 ML/s y la densidad de los nanoagujeros fue de $\rho = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Además de una mejora de la I_{PL} , también perseguimos un aumento de los tiempos de decaimiento, a partir de una disminución de defectos, como se explicará a continuación y una reducción del desdoblamiento de los estados de espín del excitón, FSS (ver figura 6). (25)

Debido al proceso de formación de estos QDs y como se vió en la figura 5, los defectos presentes en la muestra suponemos que son vacantes de As. Si logramos disminuir estos defectos, habrá un aumento en el tiempo de decaimiento debido a que el canal de decaimiento por defectos es más rápido.

El proceso de *rapid thermal annealing* (RTA) que hemos realizado consiste en tres etapas. En la primera, la muestra se calienta hasta 775°C en 20 segundos. En el segundo paso, se mantiene la muestra a esa temperatura durante 5 minutos, y por último se vuelve a enfriar hasta temperatura ambiente.

En este trabajo hemos aplicado cuatro procesos de RTA a nuestra muestra, y después de cada proceso estudiamos las propiedades de emisión óptica de ella, tanto la emisión de macrofotoluminiscencia, como la emisión de un punto cuántico individual. Para estudiar y asegurarnos de medir el mismo punto cuántico cada vez, importante para las medidas de μ -PL, definimos mediante un proceso de litografía matrices con estructuras de mesas de 2 μm de ancho y unas reglas de oro para poder encontrar la zona de la muestra donde se han fabricado las mesas con el microscopio confocal. En la figura 17 se muestra una fotografía de estas estructuras.

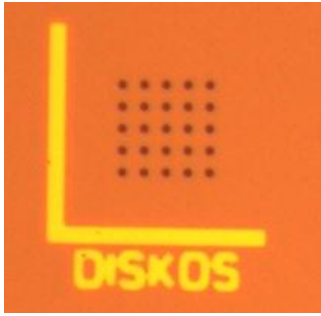


Fig. 17 Fotografía de las reglas de oro litografiadas en la muestra y las matrices de 5x5 mesas de 2 μm de diámetro.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas mediante macro-PL:

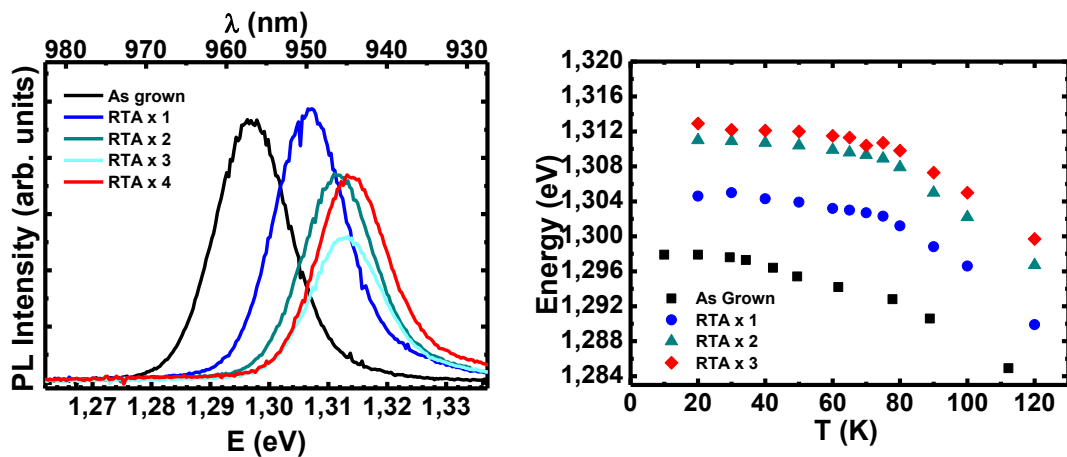


Fig. 18. (a) Espectro de PL para la muestra antes y después de los distintos procesos de RTA (b) Energía del pico de emisión para la muestra a distintas temperaturas.

La gráfica de la figura 18 (a) muestra los espectros de fotoluminiscencia para la muestra antes del proceso de RTA (en negro) y después de cada uno de los cuatro pasos o procesos de RTA. Se puede observar que se produce un desplazamiento hacia altas energías que es mucho más acusado después del primer proceso de RTA y una caída progresiva de la intensidad de PL a partir del segundo paso RTA. En la figura 18 (b) viene representada la energía del pico de emisión en función de la temperatura de medida de PL antes y después de los procesos de RTA. Se observa que a medida que se aumenta la temperatura, la energía del pico se desplaza hacia energías más bajas tal como corresponde a la variación del band gap con la temperatura en semiconductores, ley semi-empírica de Varshni (26).

Además de las medidas realizadas con un láser de onda continua, también se realizaron medidas utilizando una fuente luminosa pulsada como excitación y para la detección se utilizó la evolución temporal de la señal sincronizada a la frecuencia de la fuente de excitación, llamado fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL). A partir de estas medidas se puede obtener una información más completa de la dinámica de los portadores en la muestra, ya que se pueden obtener los tiempos de vida radiativo, no-radiativo y los tiempos de transición entre los niveles. Se realizaron medidas para distintas temperaturas, desde 18K a 100K, de la muestra sin el paso de RTA y para la misma muestra después de uno, dos y tres pasos de este proceso. No se realizaron medidas para la muestra después del cuarto paso de RTA ya que a partir del segundo paso había poca variación del espectro de emisión.

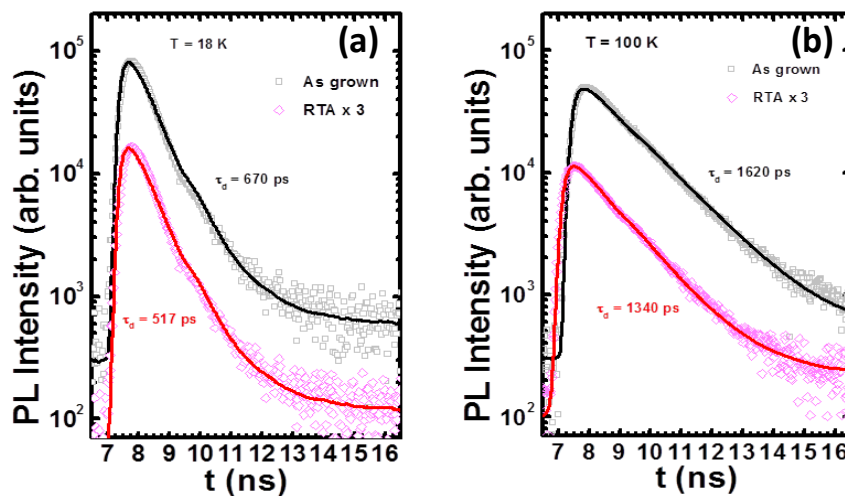


Fig. 19. TRPL para la muestra sin RTA y después de tres procesos de RTA a distintas temperaturas, (a) 18 K y (b) 100 K.

La figura 19 (a) muestra las medidas de TRPL a temperatura de 18K. El tiempo de vida para la muestra sin el proceso de RTA es de $\tau_d=670$ ps, mientras que para la muestra después de tres pasos de RTA es de $\tau_d=517$ ps. En la figura 19 (b) se muestra la TRPL medida a una temperatura de 100 K. Los tiempos de decaimiento obtenidos son de $\tau_d=1620$ ps para la muestra sin RTA, y $\tau_d=1340$ ps para la muestra después de tres pasos de RTA.

Por lo tanto, se puede concluir que los procesos de RTA reducen ligeramente el tiempo de vida radiativo pero no cambian sustancialmente las propiedades ópticas de los QD ya que no se observa un gran incremento de la emisión ni reducción importante en los tiempos no-radiativos en las medidas a alta temperatura.

Después de cada medida de macro-PL, se realizaron medidas de μ -PL para estudiar la emisión del mismo punto cuántico. Las medidas fueron realizadas por Benito Alén y Lukasz Wewior en el instituto de microelectrónica de Madrid (IMM). Se observó una caída de la eficiencia cuántica, un ensanchamiento del pico de emisión y un valor de la FSS de 60 μ eV.

El proceso de *rapid thermal annealing* aplicado a nuestra muestra no condujo a resultados satisfactorios, ya que no se consiguieron los principales objetivos para realizar este proceso: aumento de la I_{PL} de los puntos cuánticos, aumento de los tiempos de decaimiento al reducir las vacantes de As y reducción del FSS.

4 Conclusiones

La técnica de epitaxia de gotas (*droplet epitaxy*) es una técnica muy versátil que nos ha permitido crecer nanoestructuras semiconductoras (puntos de InAs) con una gran precisión en cuanto a posicionamiento y tamaño, y una gran reproducibilidad. Con las condiciones de crecimiento adecuadas, temperatura del sustrato, presión de arsénico, y sobre todo una baja velocidad de deposición de las gotas de galio, hemos conseguido establecer una densidad de puntos de InAs, crecidos en los nanoagujeros previamente formados, de $\rho=4.6 \times 10^6$ gotas/cm², hasta dos órdenes de magnitud menor que otros valores publicados. De esta forma, podemos asegurar la existencia de un único punto en una cavidad fotónica, ya que el tamaño de una microcavidad de cristal fotónico bidimensional es del orden de 1 μm^2 .

Con ayuda del microscopio de fuerzas atómicas hemos conseguido medir la densidad de los nanoagujeros, además de estudiar su morfología y los puntos de InAs. Se ha visto que el tiempo durante el cuál actúa el proceso de *nanodrilling* es determinante para la formación del nanoagujero. Una menor velocidad de deposición de gotas de galio implica que el proceso de *nanodrilling* tiene lugar durante un tiempo mayor (hay que tener en cuenta que siempre hemos depositado el mismo número de monocapas, 4ML) y la profundidad del nanoagujero formado es mayor. Además, mediante AFM hemos podido comprobar que los puntos de InAs se forman dentro del nanoagujero, y no se observan más puntos en el resto de superficie.

Los QDs crecidos en nuestras muestras tienen una emisión entre 1.2 y 1.4 eV. Dicha emisión no corresponde a un único pico, sino que aparecen dos, debido a la distribución bimodal de anchuras de los agujeros. Además hemos visto que la energía de los 2 picos de PL varía entre la muestra en que se han formado los nanoagujeros depositando las gotas de Ga a 0.25 ML/s y el resto de las muestras, donde la velocidad de deposición de Ga era menor (0.1, 0.04 y 0.01 ML/s). Dichas diferencias podrían estar relacionadas con diferencias en la composición de los puntos cuánticos de InAs crecidos.

Por último, se han realizado experimentos de calentamiento a altas temperaturas (RTA, *rapid thermal annealing*) para intentar mejorar la emisión de los puntos cuánticos, aumentar los tiempos de decaimiento reduciendo los posibles defectos y reducir el FSS. Las medidas de macro-PL y micro-PL realizadas han puesto de manifiesto que el proceso RTA no ha producido las mejoras esperadas en las propiedades ópticas de los puntos cuánticos.

5 Bibliografía

1. **Tsu, L. E.** IBM J. Res. Devel. 14,61. 1970.
2. **Venables, John A.** *Introduction to Surface and Thin film processes*. Cambridge University Press. 2000.
3. **M. B. Ward, O. Z. Karimov et al.** *On-demand single-photon source for 1,3 μm telecom fiber*. 2005.
4. **N. Koguchi, S. Takahashi et al.** J. Crystal Growth 111. 1991.
5. **T. Mano, N. Koguchi.** *Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy*. 108-112. 2005.
6. **Zh. M. Wang, B. L. Liang, K. A. Sablon, and G. J. Salamo.** *Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodrill on GaAs (100)*. 2007.
7. **J. W. Faust, Jr., A. Sagar, and H. F. John.** *Molten Metal Etches for the Orientation of Semiconductors by Optical Techniques*. 1962.
8. **Ch. Heyn, A. Stemann, and W. Hansen.** *Dynamics of self-assembled droplet etching*. 2009.
9. **Ch. Heyn, A. Stemann, R. Eiselt, and W. Hansen.** *Influence of Ga coverage and As pressure on local droplet etching of nanoholes and quantum rings*. 2009.
10. **Ch. Heyn, A. Stemann, A. Schramm, H. Welsch, and W. Hansen.** *Regimes of GaAs quantum dot self-assembly by droplet epitaxy*. 2007.
11. **Ch. Heyn, A. Stemann, M. Klingbeil, Ch. Stelow, T. Köppen, S. Mendach, W. Hansen.** *Mechanism and applications of local droplet etching*. Journal of Crystal Growth, 323. 2011.
12. **P. Alonso-González, D. Fuster, L. González, J. Martín-Sánchez, and Y. González.** *Low density InAs quantum dots with control in energy emission and top surface location*. Appl. Phys. Lett. 93, 183106. 2008.

13. **P. Alonso-González, B. Alén, D. Fuster, Y. González, and L. González.** *Formation and optical characterization of single InAs quantum dots grown on GaAs nanoholes.* Appl. Phys. Lett. 91, 163104. 2007.
14. **Arthur, J. R. Jr.** J. Appl. Phys. 39, 4039. 1968.
15. **Cho, A. Y.** *How Molecular Beam Epitaxy (MBE) began and its projection into the future.* Journal of Crystal Growth 201/202. 1999.
16. **C. T. Foxon, and B. A. Joyce.** Surface Science 64, 293. 1977.
17. **E. S. Tok, T. S. Jones, J. H. Neave, J. Zhang, and B. A. Joyce.** *Is the arsenic incorporation kinetics important when growing GaAs (001), (110) and (111)A films?* Appl. Phys. Lett. 71 (22). 1997.
18. **Fuster, D.** Tesis Doctoral: *Crecimiento y caracterización de hilo cuánticos de Arseniuro de Indio sobre sustratos de Fosfuro de Indio (InAs/InP).* Universidad de Valencia, 2005.
19. **Pulido Carrasco, Carolina.** Tesis Doctoral: *Caracterización estructural y mecánica de nanosistemas biológicos mediante microscopía de fuerzas atómicas.* Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
20. **I. Horcas et al.** *WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology.* Review of Scientific Instruments 78, 013705. 2007.
21. **P. Alonso-González, L. González, D. Fuster, J. Martín-Sánchez, Y. González.** *Surface Localization of Buried III-V Semiconductor Nanostructures.* Nanoscale Res Lett , 2009.
22. **T. Suzuki, T. Nishinaga.** *Real time observation and formation mechanism of Ga droplet during molecular beam epitaxy under excess Ga flux.* Journal of Crystal Growth 142, 61-67. 1994.
23. **Shiraishi, Kenji.** *Ga adatom diffusion on an As-stabilized GaAs (001) surface via missing As dimer rows: First-principles calculation.* Appl. Phys. Lett. 60 (11). 1992.
24. **P. Alonso-González, D. Fuster, L. González, J. Martín-Sánchez, and Y. González.** *Low density InAs quantum dots with control in energy emission and top surface location.* Appl. Phys. Lett. 93, 183106. 2008.

25. **D. J. P. Ellis, R. M. Stevenson, R. J. Young, A. J. Shields, P. Atkinson and D. A. Ritchie.** *Control of fine-structure splitting of individual InAs quantum dots by rapid thermal annealing.* Appl, Phys. Lett. 90, 011907. 2007.
26. **S. Fafard, S. Raymond, G. Wand, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz y P. M.** *Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots.* Surface Science 361/362, 778. 1996.